"POLARISATION DYNAMIQUE NUCLEAIRE
PAR CYCLES DE MELANGE THERMIQUE"

ARTICLE PRINCIPAL

recouvrant en partie la thèse de Doctorat ès Sciences Physiques
enregistrée au C.N.R.S. sous le Numéro 429

M. GOLDMAN

Soutenue le 9 Février 1967 à la Faculté des Sciences de PARIS

devant le jury : MM. A. KASTLER
P.G. DE GENNES
A. ABRAGAM
J.M. WINTER

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

POLARISATION DYNAMIQUE NUCLÉAIRE PAR CYCLES DE MÉLANGE THERMIQUE

Par M. GOLDMAN (1),

Service de Physique du Solide et de Résonance Magnétique, Centre d'Études Nucléaires de Saclay, B.P. n° 2, 91-Gif-sur-Yvette.

Résumé. — Le présent travail décrit une méthode de polarisation dynamique nucléaire par cycles de mélange thermique à trois temps : refroidissement d'un système intermédiaire ; mélange thermique en champ nul avec les spins que l'on veut polariser ; aimantation adiabatique. Cette méthode met en jeu dans des temps séparés des phénomènes complètement ou partiellement confondus dans les méthodes de polarisation par effet solide ou par mélange thermique en champ nul. On a pu obtenir expérimentalement une polarisation des protons du paradichlorobenzène, par cette méthode, de valeur cependant plus faible, pour des raisons pratiques, que la valeur maximum prévue par la théorie.

Abstract. — The present work describes a method of dynamic nuclear polarization by means of cycles of thermal mixing in three steps : cooling of an intermediate system, thermal mixing in zero field with the spins to be polarized, adiabatic magnetization. This method puts in action in separate steps phenomena which are totally or partially intermingled in the methods of polarization by solid effect or by thermal mixing in zero field. Experiments did produce a polarization of the protons of paradichlorobenzene by this method, to a value however smaller, for practical reasons, than the maximum predicted by the theory.

I. **Introduction.** — Nous avons présenté, dans des publications antérieures ([1] à [5]), une méthode permettant la polarisation dynamique d'une espèce de spins nucléaires I, dans un solide, par l'intermédiaire de son mélange thermique en champ nul avec une seconde espèce de spins S, soumise à une interaction quadrupolaire. Cette méthode se distingue de la méthode de polarisation dynamique par « effet solide » [6], [7] parce que la polarisation nucléaire y est produite en deux temps : les spins I sont d'abord refroidis en champ nul, ce qui, en l'absence d'interaction Zeeman, ne leur confère aucune polarisation, puis on effectue une aimantation adiabatique du système, ce qui fait apparaître la polarisation.

Le principe commun à ces deux méthodes de polarisation dynamique est le suivant :

On utilise un cristal contenant deux espèces de spins. Les spins I sont ceux que l'on veut polariser et les spins S sont les agents au moyen desquels on effectue cette polarisation. Le temps de relaxation spin-réseau des spins S doit être beaucoup plus court que celui des spins I. Trois conditions sont nécessaires à la bonne marche du processus de polarisation. Il faut :

1) que l'on refroidisse les spins S;

2) que l'on établisse un contact thermique entre les spins S et les spins I, afin de refroidir ces derniers;

3) que les spins I soient soumis à une interaction Zeeman, de façon que l'abaissement de leur température se traduise par une augmentation de leur polarisation.

Dans la méthode de polarisation par « effet solide », ces trois conditions sont réalisées simultanément. La méthode de polarisation par mélange thermique en champ nul, décrite précédemment, réalise une séparation partielle des phénomènes : seules les deux premières conditions sont réalisées dans le premier temps, et la troisième condition n'est réalisée que dans le second temps.

Nous décrivons, dans cet article, un mécanisme de polarisation par lequel les trois conditions nécessaires à la polarisation sont réalisées en trois temps différents.

Des expériences effectuées avec du paradichlorobenzène ont permis de vérifier la possibilité d'une polarisation dynamique par ce mécanisme.

Nous analysons d'abord brièvement l'intervention de ces trois conditions dans les méthodes de polarisation par effet solide et par mélange thermique en champ nul.

(1) Cet article décrit une partie d'un travail de Thèse de Doctorat d'Etat. Cette thèse, qui sera soutenue en 1967 devant la Faculté des Sciences de Paris, est inscrite au C.N.R.S. sous le numéro 429.

II. **Mélange thermique et polarisation dynamique.** — 1. Effet solide. — On utilise un cristal contenant, outre le système de spins nucléaires I, dont le temps de relaxation spin-réseau est long, une petite fraction de spins électroniques S, dont le temps de relaxation spin-réseau est court. Si, dans un champ magnétique H où les fréquences de Larmor des spins S et I sont égales respectivement à $\omega_S = \gamma_S H$ et $\omega_I = \gamma_I H$, on irradie le cristal par un fort champ de radiofréquence, de fréquence $\omega = \omega_S - \omega_I$, il convient, pour décrire l'évolution du système, d'utiliser un référentiel tournant à la fréquence ω par rapport aux spins S. Le champ magnétique effectif auquel sont soumis les spins S dans ce référentiel tournant est égal à :

$$H_{\text{eff}} = H - \omega/\gamma_S$$

ce qui correspond à une fréquence de résonance effective des spins S égale à :

$$\omega_S - \omega = \omega_I.$$

Dans ces conditions :

1. Sous l'influence de la relaxation spin-réseau, le rapport des populations des niveaux Zeeman des spins S est maintenu égal à :

$$\exp(-\hbar\omega_S/kT_0)$$

où T_0 est la température du réseau.

Pour une interaction Zeeman effective des spins S égale à ω_I, ceci correspond à une température de spin :

$$T_S = T_0(\omega_I/\omega_S).$$

Puisque $\omega_I \ll \omega_S$, la température des spins S, dans le référentiel tournant, est beaucoup plus basse que celle du réseau.

2. La fréquence de résonance effective des spins S est égale à celle des spins I. Ceci permet que s'établisse entre eux un contact thermique par l'intermédiaire de leurs interactions dipolaires et de l'interaction Zeeman des spins S avec le champ d'irradiation qui, dans le référentiel tournant, est indépendante du temps. Les spins I atteignent ainsi la température T_S et se trouvent donc fortement refroidis.

3. Les spins I sont dans un champ magnétique et, de leur interaction Zeeman avec ce champ, il résulte que leur refroidissement se manifeste par une augmentation de leur polarisation.

2. Mélange thermique en champ nul. — Les spins nucléaires I, de nombre de spin 1/2, ont un temps de relaxation long. L'espèce S est formée de spins nucléaires, en nombre comparable aux spins I, de nombre de spin 3/2. Leur temps de relaxation spin-réseau est court et ils sont soumis à une interaction quadrupolaire. La polarisation des spins I est réalisée en deux temps :

1er temps. — Le cristal est irradié en champ nul par un champ de radiofréquence de fréquence ω proche de la fréquence de résonance quadrupolaire Ω_0 des spins S. Dans un référentiel tournant à la fréquence ω par rapport aux seuls spins S, la fréquence de résonance quadrupolaire effective de ces derniers, égale à $\Omega_0 - \omega$, est comparable aux interactions dipolaires s'exerçant entre les divers spins I et S. La relaxation spin-réseau tend à faire évoluer la température du terme d'interaction quadrupolaire effective des spins S vers la valeur :

$$T_S = T_0(\Omega_0 - \omega)/\Omega_0.$$

Le fait que les interactions des spins S, quadrupolaires et dipolaires, soient dans ce référentiel comparables aux interactions dipolaires des spins I permet que s'établisse entre ces deux espèces de spins un contact thermique sous l'influence de l'interaction Zeeman des spins S avec le champ de radiofréquence appliqué. Ainsi sont réalisées à la fois les conditions de refroidissement des spins S et de leur contact thermique avec les spins I. Le résultat de cette irradiation est un refroidissement des spins I, à une valeur de température qui résulte du bilan des influences des divers termes d'interaction spin-réseau [3]. En l'absence d'interaction Zeeman, ce refroidissement ne se traduit, pour les spins I, par aucune polarisation.

2e temps. — On établit adiabatiquement un champ magnétique. Le gain d'ordre acquis par les spins I du fait de leur refroidissement se conserve au cours de cette aimantation et se manifeste alors, mais alors seulement, par l'apparition d'une polarisation. On peut montrer [3] que, dans des conditions favorables — rapport gyromagnétique γ_S des spins S plus petit que le rapport gyromagnétique γ_I des spins I, et relaxation spin-réseau due uniquement au couplage des spins S avec le réseau — la polarisation des spins I peut être plus élevée que celle que peut théoriquement produire un effet solide. Ceci veut dire que le rapport des populations des niveaux Zeeman des spins I peut être supérieur au rapport de Boltzmann $\exp(\hbar\Omega_0/kT_0)$ relatif à l'interaction des spins S. Ce fait a été vérifié expérimentalement [3].

III. **Polarisation dynamique en trois temps.** — Nous considérons un cristal identique à celui qui est utilisé dans la méthode de mélange thermique en champ nul.

Le temps de relaxation spin-réseau des spins I est supposé infini tandis que celui des spins S est fini.

Dans un champ magnétique de quelques dizaines d'œrsteds, les états propres d'un spin S sont $|+3/2\rangle$, $|-3/2\rangle$, $|\Psi_+\rangle$ et $|\Psi_-\rangle$ [8]. Les spins S possèdent cinq fréquences de résonance : quatre de ces fréquences, correspondant aux transitions entre les états $\pm 3/2$ et les états $\Psi_\pm$, sont proches de la fréquence de résonance quadrupolaire Ω_0, et la dernière, correspondant à la transition entre l'état Ψ_+ et l'état Ψ_-, est beaucoup plus basse. Ces fréquences sont représentées sur la figure 1. Nous attendons l'équilibre thermique dans

un champ magnétique de valeur H_A. Les populations des états des spins S sont alors respectivement :

État	Population
$\|-3/2\rangle$	$1-\varepsilon$
$\|+3/2\rangle$	$1-\varepsilon$
$\|\Psi_-\rangle$	$1+\varepsilon$
$\|\Psi_+\rangle$	$1+\varepsilon$

où $\varepsilon = 1/2\,\hbar\Omega_0/kT_0 = 1/2\,\beta_0\Omega_0$.

Nous négligeons ici l'influence sur les populations de la petite interaction Zeeman des spins S. Nous allons maintenant effectuer les trois temps du cycle de polarisation dans un intervalle de temps court par rapport au temps de relaxation spin-réseau des spins S, pendant lequel le système sera pratiquement isolé du réseau.

Le premier temps consiste, en irradiant l'échantillon par un champ de radiofréquence intense de fréquence ω, à abaisser le champ magnétique de la valeur H_A à la valeur H_B (*fig.* 1). Il se produit en H_C

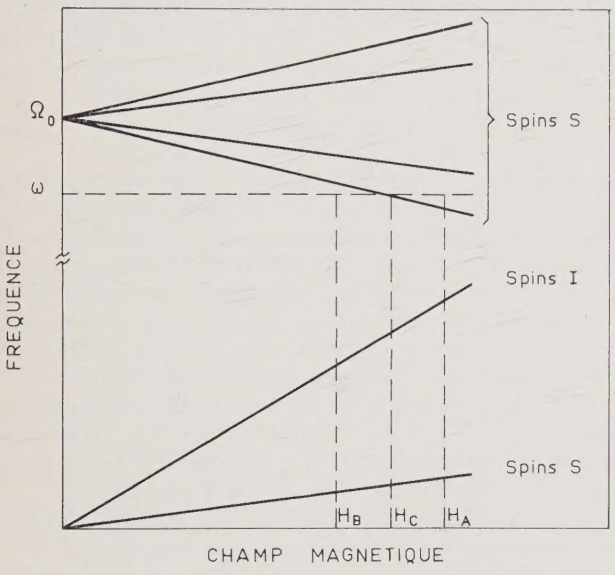

FIG. 1. — Fréquences de résonance des spins S et des spins I en fonction du champ magnétique. Le premier temps du cycle de polarisation consiste en une baisse du champ de H_A à H_B, en présence d'une irradiation à la fréquence ω.

un passage adiabatique sur la raie de résonance de fréquence ω aboutissant à l'échange des populations des états $|+3/2\rangle$ et $|\Psi_-\rangle$. Au champ H_B les populations des états des spins S sont :

État	Population
$\|-3/2\rangle$	$1-\varepsilon$
$\|+3/2\rangle$	$1+\varepsilon$
$\|\Psi_-\rangle$	$1-\varepsilon$
$\|\Psi_+\rangle$	$1+\varepsilon$

Cette redistribution des populations correspond à un refroidissement important du système S', constitué par les états $|\Psi'_+\rangle$ et $|\Psi'_-\rangle$, et du système S'', constitué par les états $|+3/2\rangle$ et $|-3/2\rangle$. Le second temps consiste à baisser le champ magnétique de la valeur H_B à la valeur nulle. Lorsque le champ atteint une valeur assez basse pour que les interactions Zeeman deviennent comparables aux interactions dipolaires, il s'établit un mélange thermique entre le système S', le système S'', le système Zeeman des spins I et les interactions dipolaires.

Le mécanisme du mélange thermique entre le système S' et le système des spins I est très analogue à celui qui préside au mélange thermique entre deux systèmes de spins en champ faible [9]. Le mélange thermique avec le système S'' procède d'un mécanisme différent, car les interactions dipolaires ne possèdent pas d'élément de matrice entre les états $|+3/2\rangle$ et $|-3/2\rangle$ des spins S. Ce mélange s'effectue, par l'intermédiaire des interactions dipolaires entre spins S, par des processus tels que, par exemple, la transition simultanée d'un spin S de l'état $|+3/2\rangle$ à l'état $|\Psi_+\rangle$ et d'un autre spin S de l'état $|\Psi_-\rangle$ à l'état $|-3/2\rangle$. Ce mécanisme est très analogue à celui de la relaxation croisée en champ élevé entre deux systèmes de spins de fréquences de résonance proches [10], [11].

Le mélange du système des spins I avec les systèmes froids S' et S'' conduit au refroidissement de ces spins I qui, en champ nul, ne possèdent de ce fait aucune polarisation.

Le troisième temps consiste à rétablir le champ magnétique de façon adiabatique. Les systèmes S', S'' et I cessent d'être en contact thermique, mais leurs températures sont égales [9]. Cette température commune est, à cause du mélange thermique survenu en champ nul, plus élevée que les températures des systèmes S' et S'' après le premier temps, mais plus basse que la température initiale des spins I. Nous avons donc augmenté la polarisation de ces derniers.

Pour conférer aux spins I la plus grande polarisation possible, il faut répéter ce cycle de polarisation un nombre suffisant de fois en attendant entre chaque cycle, au champ H_A, que les populations des états des spins S retrouvent au moyen de la relaxation spin-réseau leurs valeurs d'équilibre thermique. La polarisation des spins I ne décroît pas pendant ces périodes d'attente car leur temps de relaxation est infini.

Nous calculons la polarisation des spins I produite par cette méthode en supposant que le mélange thermique se produit à des valeurs de champ telles que la capacité calorifique du terme d'interaction dipolaire soit négligeable par rapport à celles des termes d'interaction Zeeman. Cette hypothèse s'est avérée justifiée pour les expériences de calorimétrie nucléaire effectuées sur le fluorure de lithium [9].

Soient N_I et N_S les nombres de spins I et S. Au champ H_B, les différences d'énergie entre les niveaux des systèmes S', S'' et I sont respectivement Δ_1, Δ_2 et Δ_3 et leurs températures inverses β_1, β_2 et β_3. Ces

trois systèmes possèdent alors des énergies proportionnelles à $-N_S\beta_1\Delta_1^2$, $-N_S\beta_2\Delta_2^2$ et $-N_I\beta_3\Delta_3^2$, respectivement. Nous baissons le champ magnétique de façon à réaliser le mélange thermique, puis nous le ramenons à la valeur H_B. Les trois systèmes ont alors la même température inverse β. Si, comme on le suppose, la capacité calorifique du terme dipolaire est négligeable au moment du mélange, l'énergie totale au retour en H_B est égale à l'énergie totale au départ de H_B [9].

Nous avons donc :

$$\beta[N_S\Delta_1^2 + N_S\Delta_2^2 + N_I\Delta_3^2] = \beta_1 N_S\Delta_1^2 + \beta_2 N_S\Delta_2^2 + \beta_3 N_I\Delta_3^2.$$

Si la capacité du terme dipolaire au moment du mélange n'était pas négligeable, l'énergie finale serait plus élevée que l'énergie de départ et la température inverse β serait plus basse que celle calculée. Nous calculons donc ainsi la valeur maximum de β.

L'état de régime est atteint lorsqu'un cycle supplémentaire ne modifie pas la température des spins I, c'est-à-dire lorsque $\beta = \beta_3$. Nous avons alors :

$$\beta = (\beta_1\Delta_1^2 + \beta_2\Delta_2^2)/(\Delta_1^2 + \Delta_2^2).$$

Les températures inverses β_1 et β_2 atteintes après le premier temps du cycle de polarisation sont égales à :

$$\beta_1 = \beta_0\Omega_0/\Delta_1$$
$$\beta_2 = \beta_0\Omega_0/\Delta_2.$$

Nous obtenons donc :

$$\beta = \beta_0\Omega_0(\Delta_1 + \Delta_2)/(\Delta_1^2 + \Delta_2^2).$$

Si le champ magnétique fait avec l'axe du gradient de champ électrique un angle θ, les valeurs de Δ_1 et Δ_2 sont [8] :

$$\Delta_1 = \gamma_S H_B \times [\cos^2\theta + 4\sin^2\theta]^{1/2}$$
$$\Delta_2 = \gamma_S H_B \times 3\cos\theta.$$

Ceci correspond à :

$$\beta = \xi\beta_0\Omega_0/\gamma_S H_B.$$

Le coefficient ξ varie entre 0,4 et 0,6 lorsque l'on fait varier l'angle θ. La polarisation des spins I est alors :

$$P = 1/2\,\beta\gamma_I \quad H_B = 1/2\,\beta_0\Omega_0 \times (\xi\gamma_I/\gamma_S).$$

Elle diffère de la polarisation maximum résultant d'un effet solide par le facteur :

$$G = \xi\gamma_I/\gamma_S$$

qui, si $\gamma_I \gg \gamma_S$, est notablement plus grand que l'unité.

L'origine de cet effet d'augmentation peut être comprise de façon très élémentaire. Considérons le cas particulier où l'angle θ entre le gradient de champ électrique et le champ magnétique est égal à 90°. Les états $|+3/2\rangle$ et $|-3/2\rangle$ des spins S ont alors la même énergie, c'est-à-dire que $\Delta_2 = 0$, et le système S'' n'intervient plus dans le mélange en bas champ, qui ne se produit donc alors qu'entre le système S' et le système des spins I.

Le passage rapide établit, entre les états du système S', un rapport de populations égal au rapport de Boltzmann exp $(\beta_0\,\Omega_0)$. D'autre part, une série de désaimantations et d'aimantations adiabatiques permet d'égaliser les températures du système S' et du système des spins I. Comme la séparation Zeeman entre les états des spins I, $\gamma_I H$, est plus grande que la séparation Zeeman entre les états des spins S, $2\gamma_S H$, le rapport des populations des états des spins I est, à température égale, plus grand que celui du système S'. En état de régime, la polarisation du système S' est égale à celle que produirait un effet solide, et la polarisation des spins I lui est supérieure par un facteur égal, ici, à $(\gamma_I/2\gamma_S)$.

Les expériences destinées à vérifier le bon fonctionnement de cette méthode de polarisation ont été effectuées avec du paradichlorobenzène à la température de 77 °K. Les spins I étaient les protons. Leur temps de relaxation spin-réseau était de plusieurs heures dans un champ de quelques dizaines d'œrsteds. Les spins S étaient les noyaux de chlore 35. Leur temps de relaxation spin-réseau est d'environ 0,5 s et leur fréquence de résonance quadrupolaire est :

$$\Omega_0 = 34{,}780 \text{ MHz}.$$

Le champ magnétique était produit par une paire de bobines de Helmholtz. La polarisation des protons était déterminée en comparant leur signal de passage rapide, observé dans un champ de 94 Œ au moyen d'un spectromètre à bobines croisées, avec le signal obtenu lorsque l'échantillon possédait la polarisation correspondant à l'équilibre thermique dans un champ de 2 000 Œ et à la température de 300 °K.

Le rapport (γ_I/γ_S) étant, dans le cas de protons et de noyaux de chlore, sensiblement égal à 10, la polarisation maximum théorique prévisible est 4 à 6 fois plus élevée que celle due à un effet solide.

Les expériences réalisées ont effectivement permis de produire une polarisation des protons par cette méthode, et ont ainsi prouvé l'efficacité de ce mécanisme de polarisation. Les polarisations obtenues ont cependant été beaucoup plus faibles que la polarisation maximum théorique. Dans les meilleures conditions, la polarisation observée était égale au tiers environ de la polarisation théorique due à un effet solide. La raison principale en est la longueur du temps de mélange thermique en champ faible entre les spins I et les systèmes S' et S''. Il fallait en effet, pour obtenir une polarisation notable des protons, que le temps de séjour en champ faible, au cours de chaque cycle, soit de quelques dixièmes de seconde. Le mélange thermique ne s'effectuait alors vraisemblablement que dans un champ magnétique assez faible et tel que la capacité calorifique du terme d'interaction dipolaire n'était pas négligeable devant celles des termes d'interaction Zeeman; l'existence de ce réser-

voir thermique chaud limitait donc le refroidissement du système lors du mélange thermique. D'autre part, le temps de séjour en champ faible était suffisant pour que se produise un réchauffement partiel sous l'influence de la relaxation spin-réseau. Ces deux facteurs de limitation du refroidissement des spins I peuvent raisonnablement rendre compte de ce que la polarisation de protons observée ait été environ 15 fois plus faible que la polarisation prévue par la théorie pour des conditions de mélange idéales.

IV. **Conclusion.** — Nous avons décrit une méthode de polarisation dynamique d'une espèce de spins nucléaires dans un solide, au moyen de son mélange thermique avec une seconde espèce de spins, par une série de cycles à trois temps : refroidissement des spins polarisants, mélange thermique en champ faible avec les spins à polariser, aimantation adiabatique. Ces trois phases du mécanisme de polarisation se retrouvent dans les méthodes de polarisations connues : effet solide et mélange thermique en champ nul, mais elles y sont totalement ou partiellement confondues. Cette méthode de polarisation en trois temps partage avec la méthode de mélange en champ nul la particularité de prévoir, dans des conditions favorables, l'obtention de polarisations supérieures à celle que produit l'effet solide, c'est-à-dire que le rapport final des populations des états des spins que l'on polarise peut être plus grand que le rapport des populations des états des spins que l'on utilise pour cette polarisation. Il est cependant beaucoup plus facile, dans le cas présent, de comprendre qu'il puisse en être ainsi. Les expériences réalisées n'ont, pour des raisons pratiques, permis d'obtenir que des polarisations plus faibles que celle que produit l'effet solide. Elles ont néanmoins montré que la mise en œuvre du cycle de polarisation était réalisable, et contribué à démonter plus avant le mécanisme de la polarisation dynamique dans les solides : le passage rapide en champ élevé procède au refroidissement d'un réservoir thermique intermédiaire, formé par les systèmes S' et S''. Au passage en champ faible, ce réservoir thermique extrait de la chaleur du système des spins I, qui constitue la source froide. Les spins S retrouvent enfin leur état d'équilibre thermique en cédant de la chaleur au réseau, qui constitue la source chaude.

Manuscrit reçu le 27 septembre 1966.

BIBLIOGRAPHIE

[1] GOLDMAN (M.) et LANDESMAN (A.), *C. R. Acad. Sc.*, 1961, **252**, 263.

[2] GOLDMAN (M.), dans « Magnetic and Electric Resonance and Relaxation », North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1963, p. 688.

[3] GOLDMAN (M.) et LANDESMAN (A.), *Phys. Rev.*, 1963, **132**, 610.

[4] GOLDMAN (M.), *Phys. Rev.*, 1965, **138**, A 1668.

[5] GOLDMAN (M.), *Phys. Rev.*, 1965, **138**, A 1675.

[6] ABRAGAM (A.) et PROCTOR (W. G.), *C. R. Acad. Sc.*, 1958, **246**, 2253.

[7] ABRAGAM (A.) et BORGHINI (M.), dans GORTER (C. J.), Progress in Low Temperature Physics, vol. IV, North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1964, chap. VIII.

[8] DAS (T. P.) et HAHN (E. L.), Nuclear Quadrupole Resonance Spectroscopy, dans SEITZ (F.) et TURNBULL (D.), Solid State Physics, Supplement 1, Academic Press, New York, 1958, chap. I.

[9] ABRAGAM (A.) et PROCTOR (W. G.), *Phys. Rev.*, 1958, **109**, 1441.

[10] JEENER (J.), EISENDRAHT (H.) et VAN STEENWINKEL (R.), *Phys. Rev.*, 1964, **133**, A 478.

[11] PROVOTOROV (B. N.), *Zh. Eksperim. i Teor. Fiz.*, 1962, **42**, 882. (Traduction anglaise : *Soviet Phys.*, JETP, 1962, **15**, 611.)

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546604_0099